

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-317603

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 11/04		B 6525-4D		
B 0 9 B 3/00	3 0 4	K		
C 0 2 F 1/62		B		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-154389

(22)出願日 平成4年(1992)5月21日

(71)出願人 000003953

日東化学工業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

(72)発明者 成田 榮一

青森県八戸市大字田面木字上野平16-1-106

(72)発明者 山岸 俊秀

青森県八戸市吹上三丁目10-50

(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 クロム(VI)酸イオンの処理剤

(57)【要約】

【目的】 本発明は、pHやクロムの価数を調節することなく、水溶液中のクロム(VI)酸イオンを直接分離せしめること、および土壌中等の該イオンを簡単に無害化せしめることを目的とする。

【構成】 亜鉛およびマグネシウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の2価の金属カチオンとアルミニウム、クロムおよび鉄よりなる群から選ばれた少なくとも1種の3価の金属カチオンとを含有するクロム(VI)酸イオンの処理剤および該処理剤を使用した水溶液中のクロム(VI)酸イオンの分離あるいは土壌を無害化する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛およびマグネシウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の2価の金属カチオンとアルミニウム、クロムおよび鉄よりなる群から選ばれた少なくとも1種の3価の金属カチオンとを含有するクロム(VI)酸イオンの処理剤。

【請求項2】 クロム(VI)酸イオンを含有する水溶液に、亜鉛およびマグネシウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の2価金属カチオンとアルミニウム、クロムおよび鉄よりなる群から選ばれた少なくとも1種の3価の金属カチオンとを作用させて、前記金属カチオンとクロム酸イオンとよりなる層状複水酸化物を沈殿せしめ、これを分離、除去することを特徴とするクロム(VI)酸イオンの除去方法。

【請求項3】 クロム(VI)酸イオンを含有する土壤に、亜鉛およびマグネシウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の2価金属カチオンとアルミニウム、クロムおよび鉄よりなる群から選ばれた少なくとも1種の3価の金属カチオンとを作用させて、前記金属カチオンとクロム酸とよりなる層状複水酸化物を形成せしめ、クロム(VI)酸イオンを無害化せしめることを特徴とする土壤の処理方法。

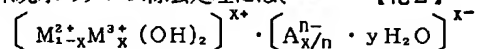
【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、クロム(VI)酸イオンの処理剤、および該処理剤を使用した水溶液中のクロム(VI)酸イオンの分離あるいは土壤を無害化する技術に関する。

【0002】

【従来技術】6価クロム化合物は、クロムメッキ工場の洗浄廃水にクロム酸イオンとして数100～数10ppm含まれる。また、冷却水に腐食抑制剤(インヒビター)として用いられるので冷却水が排出される場合には問題となる。その他、皮なめし、写真などの工場廃水にも含有される。6価クロムの毒性は鼠についていえば1日0.73mg/kgで死亡率が上昇すると言われる。人間では、1日0.5mg/kgで寿命が低下するとされている。通常のクロム系廃水のクロム除去処理には、*



基本層

中間層

M^{2+} ; Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} などの2価金属

M^{3+} ; Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , In^{3+} などの3価金属

A^{n-} ; OH^- , F^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$ などのn価のアニオン

基本層では、2価金属と3価金属によって最大2価金属:3価金属=2:1のモル比まで置換され、その置換

*還元-水酸化物沈殿法、イオン交換樹脂による処理法等がある。以下、簡単に説明する。

(1)還元-水酸化物沈殿法

6価のクロムは、水酸化物を作らないので3価に還元した後水酸化物として処理する。還元剤としては、重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、亜硫酸ガスなどが用いられる。

(2)イオン交換樹脂による処理

イオン交換樹脂、特に強塩基性陰イオン交換樹脂は、クロム酸を強力に吸着するので、これら樹脂を利用して、メッキ洗浄廃水や冷却水中のクロム酸の除去が行われている。

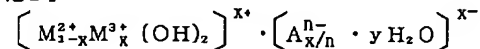
【0003】

【目的】従来法のようにpHやクロムの価数を調節することなく、水溶液中のクロム(VI)酸イオンを直接分離せしめること、および土壤中の該イオンを簡単に無害化せしめることを目的とする。

【0004】

【構成】本発明は、クロム(VI)酸イオン(CrO_4^{2-})に、亜鉛およびマグネシウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の2価金属カチオン(M^{2+})とアルミニウム、クロムおよび鉄よりなる群から選ばれた少なくとも1種の3価金属カチオン(M^{3+})を作用せしめ、前記クロム(VI)酸イオン(CrO_4^{2-})を層間アニオン A^{n-} として含有する層状構造を有し、かつ、式

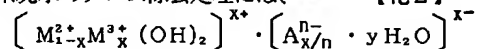
【化1】



で表わされる層状複水酸化物の形成方法および前記層状複水酸化物の形成を利用した廃水中のクロム(VI)酸イオン(CrO_4^{2-})の分離方法あるいは土壤中の該クロム(VI)酸イオンを無害化する方法に関する。

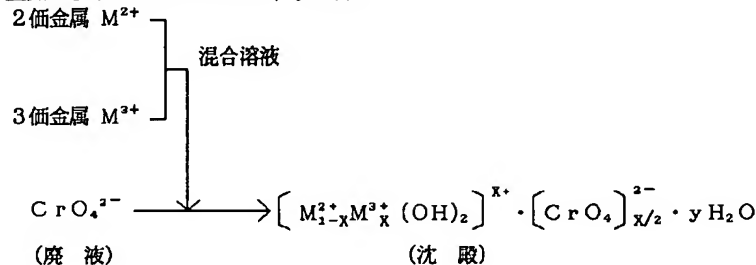
【0005】本願前、LDH(層状複水酸化物、Layered Double Hydroxide)というプラスに荷電した基本層とマイナスに荷電した中間層からなる層状構造をとる不定比化合物が知られている。一般式は次に示す。

【化2】

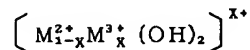


3

量に依存してプラス荷電量が決まる。このプラス荷電を中間層のアニオンが中和して電気的中性を保ち、中間層のアニオンが占めた残りのスペースは、 H_2O (結晶水) で充たされている。よって、アニオンはイオン交換性であり層間水の脱離、吸収は可逆的に起こる。中間層の H_2O は上下がプラス荷電の基本層に挟まれていることから、 H_2O 以外の極性物質も容易にはいりうる。このLDHのアニオン交換性、結晶表面がプラス荷電という特徴からアニオン類の除去に効果が高いのではないかとすることに着目し、この層状化合物をクロム(VI)酸イオン(CrO_4^{2-})の除去に利用することについての研究を行った。その結果、水系中のクロム(VI)酸イオン(CrO_4^{2-})に亜鉛およびマグネシウムよりなる群*



前記のようにクロム(VI)酸イオンは、
【化4】



で表わされる基本層により層状に中間層として挟持すなわちインターカレートされるので、層状複水酸化物として安定に固定される。従って前記のような水系中のクロム(VI)酸イオンの除去のみならず、種々の用途に使用できる。

【0007】例えば、クロム(VI)酸イオンで汚染された土壌に対し、前記の2価の金属カチオンと3価の金属カチオンで処理することにより、汚染された土壌を簡単に無害化することができる。これら2価の金属カチオンと3価の金属カチオンは、前記の水溶液あるいは土壌のような被添加物に対し、順次に加えても良いし、あるいはあらかじめ両カチオンを混合したものを加えても良い。また、土壌に適用するに際しては、例えば地盤強化剤として使用されるグラウト剤を適用するような方法で適用することができる。さらに前記両イオンは、実施例1の(4)の実験結果が示すように、クロム(VI)酸イオンと構造がよく似ているイオン、例えば硫酸イオン等も沈殿させることができるのでこれらイオンの除去にも有用である。

【0008】

※

4

*から選ばれた少なくとも2価の金属カチオンとアルミニウム、クロムおよび鉄よりなる群から選ばれた少なくとも1種の3価の金属カチオンを作用せしめることにより、従来法のようにpHやクロムの価数を調節することなく、従って高価な試験や装置を必要とすることなく、直接前記クロムイオンを沈殿させ、分離することができるを見出した。本方法は、前記のように高価な試薬や装置を必要とせず、原理も操作も極めて簡単なのでその実用性は大いに期待される。

【0006】本発明における層状複水酸化物(LDH)の生成原理を簡単に示すと、以下の通りである。

【化3】

※【実施例】

実施例1

所定濃度の CrO_4^{2-} 溶液100mlを四口フラスコへ入れ、窒素雰囲気下、25℃に保ちながら0.5Mの各種2価、3価の金属塩化物混合溶液($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=2$)の所定量をゆっくりと滴下する。この間、1M NaOHにより懸濁液のpHを所定の値に保つ。滴下後、かきまぜながら1時間放置して反応を行わせる。反応終了後、普通ろ過により固液分離する。固液分離したろ液について、その中に含まれる CrO_4^{2-} 濃度を日立製作所製原子吸光分光光度計170-30型により定量し、除去率を求めた。また、固液分離した沈殿生成物を60℃で乾燥したのち、リガク製X線回折装置ガイガーフレックスRAD-IIC型を用い、対陰極Cu(Niフィルター)、管球電圧30kV、電流15mAの条件で測定し、検討を行った。

【0009】(1)除去率におよぼす3価アルミニウムイオン/クロム(VI)酸イオン比の影響

(A)pHを9に一定にして3価アルミニウムイオン/クロム(VI)酸イオンのモル比を2-16の範囲で実験し、次の結果を得た。

(以下余白)

【表1】

5		6			
モ ル 比 *		2	4	8	16
除 去 (%)率	Zn-AI系	68.3	87.5	84.9	86.2
	Mg-AI系	51.4	78.8	87.8	90.1

*モル比は3価アルミニウムイオン/クロム(VI)酸イオンのモル比である。Zn-AI系ではモル比4以上で、Mg-AI系ではモル比8以上で除去率が高くなる

ことがわかった。
(B)前記沈殿物についてX線回折図を求めた。その結果を図1および2に示す。沈殿物は、どの条件で生成したものであってもLDH構造を持っている。Zn-AI系ではモル比が高くなると結晶性は良くなった。また、この実験で、クロム(VI)酸イオンがLDH構造をとらずにただ、亜鉛またはマグネシウムと反応している可能性もあるのでZn-AI系ではpHを9に、Mg-AI系ではpHを10.5にして3価アルミニウムイオンを除き、2価金属イオンのみをそれぞれ滴下した。Zn-*20

*AI系ではクロム酸亜鉛、Mg-AI系では水酸化マグネシウムが生成していることがわかったが、いずれの場合も3価金属イオンが存在するときは両系ともLDH構造をとることから2価と3価の金属イオンの共沈によりクロム(VI)酸イオンを沈殿、除去できることがわかった。

【0010】(2)除去率におよぼすpHの影響

(A)前記実施例では、pHを9にしていたが、ここではpHを6~10の範囲まで広げ、3価アルミニウムイオン/クロム(VI)酸イオン=4にして実験を行い、次の結果を得た。

【表2】

pH		6	7	8	9	10
除 去 (%)率	Zn-AI系	96.6	96.2	93.6	87.5	87.8
	Mg-AI系	45.4	59.5	60.8	78.8	75.9

Zn-AI系では広いpH領域で高い除去率が得られた。Mg-AI系では高いpH領域で高い除去率が得られたが、pHが9以下では除去率は低下した。この結果は、LDHの生成領域のちがいによるもので、亜鉛は酸性側でも安定なため、pHが低いところでもLDHとしてよく除去できるが、マグネシウムは塩基度が高く、水酸化物が安定しているためpHが高いところで除去率が高いと考えられる。

(B)前記各沈殿生成物のX線回折図は図3および図4に示すとおりである。Zn-AI系の沈殿物はどのpHでもLDH構造をとっているが、Mg-AI系ではpHが低いときはLDH構造をとらないことがわかった。Mg-AI系のpHが6.7付近では、水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウムが無定形で生成したと思われる。よりプラスに帯電している水酸化アルミニウムとクロム(VI)酸イオンが吸着し沈殿してしまったため、L※

※DH構造はとっていないなくても除去率が少しあがってしまったものと考えられる。このことからZn-AI系では広いpH領域でクロム(VI)酸イオンをLDHとして沈殿、除去できるのに対し、Mg-AI系ではクロム(VI)酸イオンはpHが高いときのみ層間にとりこまれることがわかった。

【0011】(3)除去率におよぼすクロム(VI)酸イオン濃度の影響

(A)pHをZn-AI系では7、Mg-AI系では10に一定にし、クロム(VI)酸イオン濃度をこれまで50mMとしていたのを1~100mMの範囲に広げた。この時、2価、3価の金属イオン溶液の量もクロム(VI)酸イオン濃度にあわせて調整し、常に3価アルミニウムイオン/クロム(VI)酸イオン=8となるようにして実験を行い、以下の結果を得た。

【表3】

クロム(VI)酸イオン濃度(mM)		1	5	10	25	50	100
除去 (%)率	Zn-Al系	98.5	99.1	98.9	97.4	97.9	96.5
	Mg-Al系	98.1	93.4	92.0	89.8	89.5	82.7

以上の結果から、Zn-Al系ではどの濃度でも高い除去率が得られ、Mg-Al系でもクロム(VI)酸イオン濃度が高くなると除去率は少し低下するがそれでも十分除去されることがわかった。

(B) 沈殿物はZn-Al系もMg-Al系もクロム(VI)酸イオン濃度に関係なくほとんど同じLDH構造($2\theta = 11.1 \sim 11.4$, $d_{003} = 7.7 \sim 7.9 \text{ \AA}$)をとっている。これよりクロム(VI)酸イオン濃度の薄いところから濃いところまで幅広い範囲でLDHとしてクロム(VI)酸イオン濃度を沈殿、除去できることがわかつ*

*た。

【0012】(4) 除去率におよぼす共存アニオンの影響

(A) 共存アニオンとして、一般的でクロム(VI)酸イオンと構造がよく似ている硫酸イオンを硫酸イオン/クロム(VI)酸イオンのモル比を1~2.5の範囲で共に存在させ、3価アルミニウムイオン/クロム(VI)酸イオン=8、pHを10に一定にして実験を行った。その結果を以下に示す。

【表4】

モル比*		1	5	10	25
除去 (%)率	Zn-Al系	84.3	45.6	12.9	1.3
	Mg-Al系	71.2	31.0	7.3	6.6

*硫酸イオン/クロム(VI)酸イオンのモル比である。前記の結果から、Zn-Al系、Mg-Al系ともに硫酸イオン/クロム(VI)酸イオンのモル比が高くなるほど除去率は低下した。しかしながら、硫酸イオンの共存比が高い割にはクロム(VI)酸イオンはLDHの層間によくとりこまれているといえる。

(B) Zn-Al系の沈殿物は硫酸イオン/クロム(VI)酸イオンのモル比が高くなってもLDH構造を持っている。Mg-Al系の沈殿物についても同じ結果が得られた。しかし、除去率の面から考えると、モル比が高いところでは特にLDHの層間にクロム(VI)酸イオンではなく硫酸イオンがインターカレートしてしまったと思われる。これより、他のアニオンが多く存在するところでは※

※クロム(VI)酸イオンはLDHとして沈殿、除去されにくいことがわかった。

【0013】実施例2

(A) 2価金属イオンとして亜鉛イオン、3価金属イオンとしてクロムイオンまたは鉄イオンを用いて、pHを7、3価アルミニウムイオン/クロム(VI)酸イオン=8に一定とし、実施例1と同様にして実験を行った。その結果を実施例1の結果と並んで表1に示す。3価クロムイオン及び3価鉄イオンを使用した場合も、3価アルミニウムイオンと同様に高い除去率が達成された。

(B) 前記3価クロムイオンまたは3価鉄イオンを使用して得た各沈殿物について、X線回折図を求めた。

【表5】

表1 各種系におけるクロム(VI)酸イオン(CrO_4^{2-})の除去率

M^{2+}	M^{3+}	$\text{M}^{3+}/\text{CrO}_4^{2-}$	pH	除去率 (%)
Zn	Al	4	7	96.2
Mg	Al	4	10	75.9
Zn	Cr	8	7	99.3
Zn	Fe	8	7	99.6

$\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 2$, 25℃, 50mMクロム(VI)酸イオン(CrO_4^{2-})

【0014】

【効果】(1) 本発明は、従来法のようにpHやクロムの価数を調節することなく、水溶液中のクロム(VI)酸イオンを直接に沈殿させ、分離することができる。

(2) クロム(VI)酸イオンで汚染された土壌中の前記クロムイオンを簡単に無害化せしめることができる。

【図面の簡単な説明】

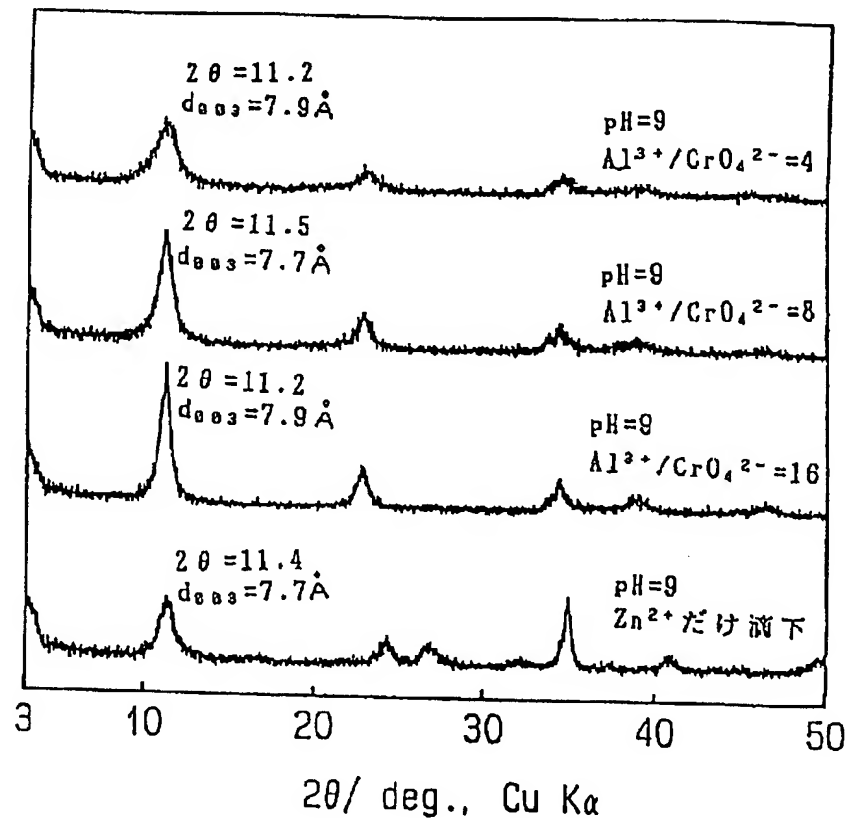
【図1】亜鉛-アルミニウム(III)-クロム(VI)酸系沈殿生成物のXRDによぼすAl/Cr比の影響を示す図である。

【図2】マグネシウム-アルミニウム(III)-クロム(VI)酸系沈殿生成物のXRDによぼすAl/Cr比の影響を示す図である。

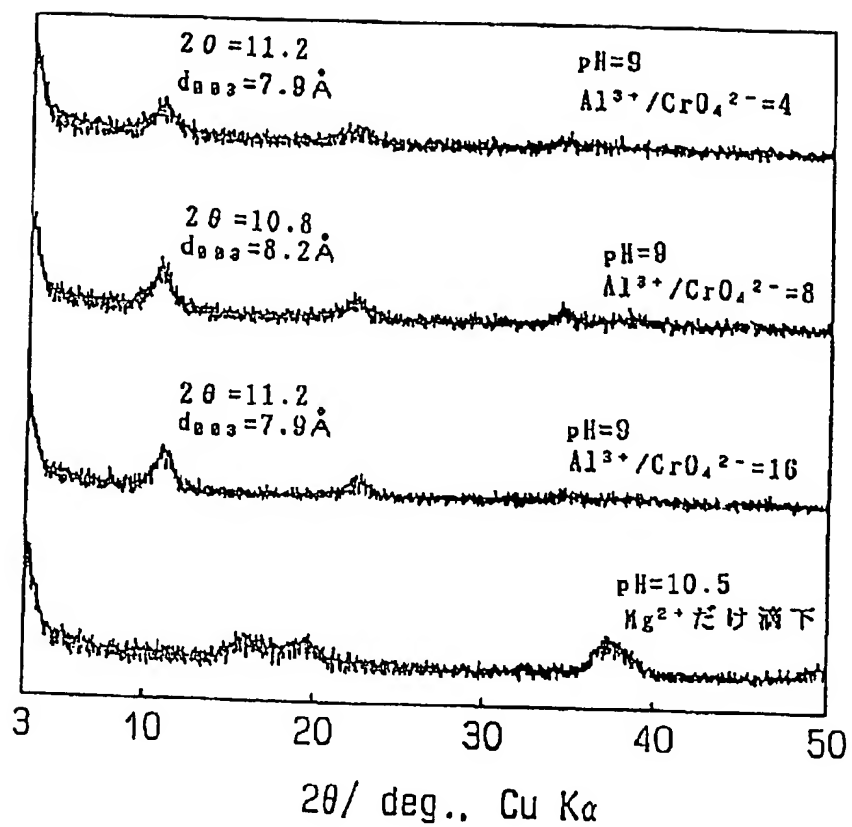
【図3】亜鉛-アルミニウム(III)-クロム(VI)酸系沈殿生成物のXRDによぼすpHの影響を示す図である。

【図4】マグネシウム-アルミニウム(III)-クロム(VI)酸系沈殿生成物のXRDによぼすpHの影響を示す図である。

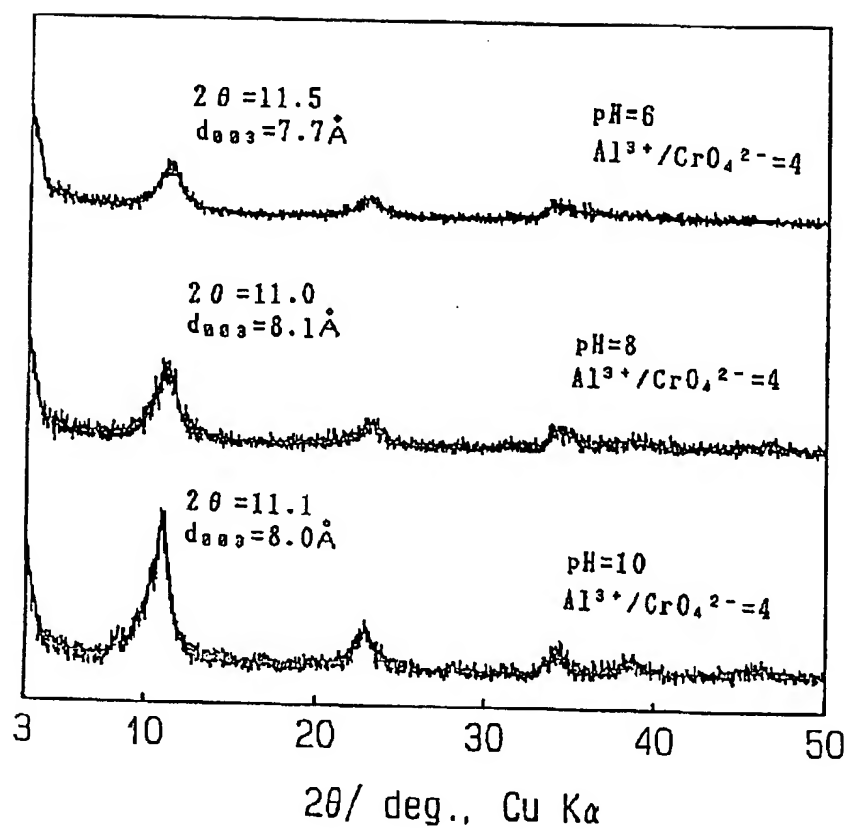
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

